1887

Lane Medical Library

Beiträge

zur

Kenntniss des Myoctonins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines

Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität

zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Franz Einberg,

aus Curland.

Ordentliche Opponenten:

Doc. Mag. **E. Masing.** — Prof. Dr. **B. Körber.** — Prof. Dr. **G. Dragendorff.**

Dorpat.

Schnakenburg's Buchdruckerei.

1887.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.
Referent Professor Dr. G. Dragendorff.
Dorpat, den 16. November 1887.
No. 389. Decan: **Raehlmann.**

MEINEM HOCHVEREHRTEN LEHRER

HERRN PROF. Dr. G. DRAGENDORFF

ALS GERINGES ZEICHEN DER DANKBARKEIT UND HOCHACHTUNG

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154018_0053

Beim Scheiden von der hiesigen Hochschule sage ich allen meinen academischen Lehrern für die während meiner Studienzeit erhaltene wissenschaftliche Ausbildung meinen aufrichtigsten Dank.

Aus der grossen Zahl der Pflanzenbasen, die namentlich in den letzten Decennien eine so umfangreiche Literatur erlangt haben, giebt es nicht viele, welche sowol in chemischer als auch in physiologischer Hinsicht das Interesse der Forscher mehr in Anspruch genommen hätten, als gerade die Aconitumalkaloide.

Nach der Mythe aus dem Schaume des Cerberus entsprossen, war der Eisenhut bereits im grauen Alterthume als Giftpflanze bekannt, aus welcher schon Hekate, Medea und andere Giftmischerinnen der Mythologie ihre todtbringenden Tränke brauten. Dioscorides und Plinius erwähnen in ihren Schriften mehrerer Aconitumarten; — Ovid nennt dieselben „vegetabilischen Arsenik". Die genaueren Kenntnisse der Aconitumarten datiren jedoch erst aus späteren Zeiten, wo namentlich Hieronymus Tragus und Clusius sich näher mit dem Studium derselben befassten. Besonders bekannt wurde die Wirkung einzelner Aconitumarten durch die von Mathiolus in Prag an Verbrechern damit angestellten Versuche, die später Stoerk erweiterte.

Die ersten chemischen Untersuchungen, die mit Aconitumpflanzen ausgeführt wurden, scheinen die von Buchholz[1]) gewesen zu sein, der 1812 das „Aconitum medium“ analysirte. Er erkannte darin jedoch nur die gewöhnlichen Pflanzenbestandtheile, — erwähnt aber auch eines flüchtigen Principes von narkotischer Wirkung, welches Schwindel, Kopfweh, Zittern und Rückenschmerzen hervorrufe. Erst nachdem es Peschier[2]) 1827 gelungen war, aus den Knollen des Aconitum Napellus L. neben der Aconitsäure eine eigenthümliche Pflanzenbase zu isoliren, wandte sich die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr dem Studium der Aconitumpflanzen zu. Als die ersten bahnbrechenden Arbeiten über diesen Gegenstand müssen die von Geiger und Hesse[3]) bezeichnet werden, welche 1833 aus dem Kraute des Aconitum Napellus L. ein Alkaloid isolirten und demselben den Namen „Aconitin“, gaben. Bei weiter fortgesetzten Untersuchungen gelangte man jedoch zu der Einsicht, dass die von obigen Forschern dargestellte Pflanzenbase keine einheitliche sei, sondern dass dieselbe vielmehr aus einem Gemenge verschiedener bestehe, welche mit mehr oder weniger harzartigen Körpern verunreinigt seien. Die nächste Aufgabe der Chemiker bestand nun in der Reindarstellung des Aconitins, aber es gebührt erst den Forschern der Neuzeit das Verdienst, diese Aufgabe gelöst zu haben.

---

1) Deutsches Apothekerbuch v. Dr. A. Döbereiner III. Thl. pag. 553.

2) Trommsdorffs N. Journal d. Phrm. Bd. VII, St. 1, 21 und Berliner Jahrbuch f. d. Pharm. Jahrg. 26. 2. Abth. pag. 206.

3) Annalen d. Chem. und Pharm. Bd. VII. pag. 376.

Ausser dem Aconitum Napellus wurden nun im Laufe der Zeit auch andere Aconitumarten wie: A. ferox, A. Stoerkeanum, A. variegatum, A. paniculatum, A. Lycoctonum etc. ins Bereich der Untersuchungen gezogen. Hübschmann [1]), der seiner Zeit sich vielfach mit der Darstellung und dem Studium der Aconitumalkaloide beschäftigte und auch den allergrössten Theil des auf dem Continente verbrauchten Aconitins lieferte, unternahm es, namentlich durch Alpenbewohner auf die stark narkotischen Eigenschaften des „Aconitum Lycoctonum" L. aufmerksam gemacht, dasselbe zu analysiren.

Mitte der sechziger Jahre referirte er in der Schweizer Wochenschrift für Pharmacie [2]) über zwei neue Alkaloide, die er aus den Rhizomen und Wurzeln des gelbblühenden Eisenhutes abgeschieden habe und denen er die Namen „Acolyctin" und „Lycoctonin," beilegte.

Zur Isolirung obiger Pflanzenbasen extrahirte er die gepulverten Wurzeln und Rhizome mit Weingeist, behandelte den Auszug zuerst mit Kalk, dann mit Schwefelsäure und destillirte den Weingeist ab. Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser versetzt, vom ausgeschiedenen Harze befreit, hierauf mit Thierkohle behandelt, filtrirt und schliesslich unter Zusatz von Natriumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaction, zur Trockne gebracht. Die zerriebene Masse wurde mit

---

1) Wittsteins Vierteljahresschrift f. prct. Pharm. Bd. 15. pag. 22 (1866).

2) Jahrg. 1865 pag. 269.

Chloroform oder wasserfreiem Alkohol ausgezogen, der Auszug filtrirt, etwas Wasser zugesetzt und durch Verdunstung des Lösungsmittels ein Syrup gebildet. Letzterer, mit wiederholt erneuerten Mengen Aether geschüttelt, nahm das Lycoctonin auf, während der restirende Syrup zur Trockne gebracht und zerrieben das Acolyctin darstellte.

Von dem auf diese Weise erhaltenen Acolyctin sagt Hübschmann, dass es ein weissliches Pulver sei, welches sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform löse, schwerlöslich dagegen in Aether sei. Wird zu einer concentrirten alkoholischen Lösung Aether hinzugefügt, so wird dieselbe kleisterartig — in verdünnten Lösungen entsteht ein weisser Niederschlag. Beim Zusammenbringen einer Chloroformlösung des Alkaloides mit Aether entsteht eine Trübung und das Acolyctin schlägt sich in Form kleiner Tröpfchen nieder. Im Weiteren charakterisirt Hübschmann obige Pflanzenbase als bitter, ohne Schärfe, in ihren Lösungen von alkalischer Reaction und Säuren sättigend. Die wässrige Lösung der Salze sowie die des reinen Acolyctins werde von kohlensauren Alkalien gefällt resp. getrübt. Aetzammoniak bewirke anfänglich keine Reaction, am folgenden Tage sei jedoch die Mischung zu einer farblosen Gallerte erstarrt. Gerbsäure und Bleiacetat fällten weiss — ein Ueberschuss des Fällungsmittels löse den Niederschlag wieder auf. Bleiessig trübe die weingeistige Lösung nicht, die wässrige dagegen stark mit reichlichem Präcipitat. Goldchlorid fälle blassgelb, molybdänsaures Ammon riefe eine starke Trübung hervor. Auf Platin geglüht hinterliesse das Acolyctin keinen Rückstand.

Etwa zwei Jahre nach der Entdeckung der Lycoctonumalkaloide fühlte sich Hübschmann[1]) — da die Existenz des Acolyctins von Chemikern in Zweifel gezogen wurde — zu der Mittheilung veranlasst, dass das Acolyctin wahrscheinlich mit dem 1852 von ihm abgeschiedenen Napellin identisch sei. Zu dieser Vermuthung bewog ihn der Umstand, dass beide Alkaloide leichtlöslich in Wasser und Chloroform und unlöslich in Aether und Benzol seien — im Uebrigen auch noch mehrere andere Eigenschaften mit einander theilten.

1884 wurden nun die Wurzeln des Aconitum Lycoctonum L. von Dragendorff und Spohn[2]) einer erneuten Bearbeitung unterworfen und gelangten dieselben zu dem Resultate, dass die von Hübschmann aus dieser Pflanze abgeschiedenen Alkaloide, nicht als solche in derselben präformirt vorhanden seien, sondern dass sie nur Zersetzungsproducte zweier bis jetzt noch nicht beobachteter Pflanzenbasen darstellten.

Die von obigen Autoren isolirten Alkaloide, die sie „Lycaconitin" und „Myoctonin" nannten, wurden nach der von Duquesnel[3]) zur Abscheidung des Aconitins angegebenen Methode erhalten. Der nach Verdunsten der alkalischen Aetherausschüttelung erhaltene Rückstand lieferte das Lycaconitin und der aus der alkalischen Chloroformausschüttelung, das Myoctonin. Letzteres wurde behufs Reinigung zuerst ins Tartrat übergeführt, mit Thierkohle digerirt, dann mit Alkalibicarbonat zersetzt und schliesslich mit Chloroform ausgeschüttelt.

1) Schweizer Wochenschrift f. Phrm. Jg. 1867. pag. 405. u. Wittsteins Vierteljahresschrift f. prct. Phrm. Bd. 17. pag. 282. (1868).

2) Pharm. Zeitschrift f. Russland Nr. 20—24. 1884.

3) Compt. rend. T. LXXIII, 207; Annalen d. Chem u. Pharm. Bd. CLX, 341.

Das so gereinigte Alkaloid schildern Dragendorff und Spohn als gelbliches Pulver, welches beim Verdunsten seiner Lösungen in Alcohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, amorph hinterbleibt. Die elementaranalytische Zusammensetzung der bei 50° getrockneten Substanz (Trockenverlust 11%) ergab ihnen: 56,13% C; 6,47% H; 4,95% N. und 32,45% O. Aus den erhaltenen Analysen und unter Berücksichtigung der Au- und Pt- verbindung stellen sie für das Myoctonin die Formel: $C^{27}H^{30}N^{2}O^{8}$ auf. Dieselbe wird durch ausgeführte Sättigungsversuche bestätigt. Den Schmelzpunkt fanden sie bei 146—148,6° (corr.). In 10% wässriger Lösung erwies sich das Nitrat als rechtsdrehend — gefunden wurde für [a] D. = + 29,4°. Sämmtliche Salze hinterblieben beim Verdunsten ihrer Lösungen amorph. Bei Einwirkung von Natronlauge und Wasser in Autoclaven resultirten ähnliche Zersetzungsproducte wie beim Lycaconitin.

Im folgenden Jahre stellte Salmonowitsch[1]) mit dem Myoctonin physiologische Versuche an und kam zu dem Schlusse, dass dasselbe ein dem Curare ähnlich wirkendes Gift sei — dass es sowol vom Magendarmkanale als auch vom Unterhautzellgewebe aus zur Resorption gelange und dass die Resorption und Elimination schnell von Statten gehe. Ueber die näheren Details in Betreff des physiologischen Verhaltens verweise ich auf die soeben citirte Arbeit.

Auf Vorschlag meines hochverehrten Lehrers Herrn Professor Dr. G. Dragendorff, der inzwischen in

1) Beiträge zur Kenntniss der Alkaloide des Aconitum Lycoctonum. II Myoctonin. Doct. Dissertation. Dorpat 1885.

den Besitz von frisch gesammelten Wurzeln des Aconitum Lycoctonum gelangt war, beschloss ich vorliegendes Thema einer erneuerten chemischen Bearbeitung zu unterziehen. Dieselbe sollte zunächst den Zweck haben, durch Untersuchungen zu ermitteln, ob die bisher als Myoctonin bezeichnete Pflanzenbase thatsächlich auch eine einheitliche sei, da bei der bisher beobachteten Amorphie der Einwand nicht unbegründet erscheint, es hier vielleicht mit einem Gemenge mehrerer Alkaloide zu thun zu haben. Ferner sollten Versuche angestellt werden, ob nicht die Darstellungsmethode für das Myoctonin verbessert werden könne, — ob nicht weiter das Myoctonin sich in einer krystallinischen Modification oder wenigstens vollkommen farblos darstellen liesse. Namentlich aber sollte der bisher auffallend hoch gefundene Stickstoffgehalt mit möglichst reinem Materiale controllirt und sollten die Zersetzungsproducte, so weit es eben möglich war, näher berücksichtigt werden.

Wenn es mir nun auch nicht gelungen ist das Myoctonin krystallinisch zu erhalten, so glaube ich doch in der Darstellung eines fast farblosen amorphen Präparates, in dem Nachweis, dass dem bisher als Myoctonin beschriebenen Alkaloide noch eine andere Base beigemengt ist, wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct, welches erst bei der Darstellung entsteht, um ein Weniges dem Ziele näher gerückt zu sein. Was jedoch die Zersetzungsproducte des Myoctonins betrifft, so muss ich leider gestehen, dass ihre Bearbeitung noch recht viele Lücken aufweist. Bei der sehr geringen Ausbeute aus Myoctonin einerseits und bei dem verhältnissmässig grossen Verluste bei der Reindarstellung anderseits, wird ein eingehendes Studium, wenn nicht grosse Men-

gen dem damit Experimentirenden zur Disposition stehen, sehr erschwert. Ich glaube jedoch auch in dem Wenigen welches ich hiermit der Oeffentlichkeit übergebe, nicht ganz zweck- und resultatlos gearbeitet zu haben und glaube wenigstens in einigen Punkten Fingerzeige demjenigen gegeben zu haben, der sich in Zukunft weiter mit dem Studium des Myoctonins beschäftigt.

Darstellung des Myoctonins.

Zur Abscheidung des Myoctonins benutzte ich im Wesentlichen die auch von Dragendorff und Spohn in Anwendung gebrachte Modification der Duquesnel'schen[1]) Isolirungsmethode für Aconitin etc., — abstrahirte jedoch, da der alkoholische Auszug bereits sauer reagirte, gleich Jürgens[2]) von einem Weinsäurezusatze, weil erstens die Ausbeute, wie Vorversuche ergaben, hierdurch keineswegs vermindert wird und zweitens eine theilweise Zersetzung des Myoctonins durch Säure auch nicht ausgeschlossen erschien. Je 2 Kilo der zuvor bei ca. 30° getrockneten und darauf pulversirten Rhizome und Wurzeln des Aconitum Lycoctonum L. wurden mit 8 Kilo 88—90 proc. Weingeistes 3 bis 5 Tage lang unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur digerirt. Hierauf wurde abgepresst, filtrirt und der Weingeist im Vacuum bei ca. 500—600 Mm. Luftverdünnung, abdestillirt. Der Destillationsrückstand, welcher die Consistenz eines dünnflüssigen Extractes zeigte, wurde mit ca. 3 Raumtheilen Wasser versetzt,

1) vid. pag. 11.

2) Beiträge zur Kenntniss der Alkaloide des Aconitum Napellus. Mag.-Diss. Dorpat 1885, pag. 16.

vom ausgeschiedenen Harze und fetten Oelen abfiltrirt und behufs weiteren Entfernung der harzartigen Körper noch 2—3 mal mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abheben des letzteren wurde die Ausschüttelungsflüssigkeit mit Natriumbicarbonat bis zur Alkalescenz versetzt und nun wiederum 3—4 mal mit Aether, wie oben, behandelt. Die durch dieses Verfahren fast von der Gesammtmenge des Lycaconitins[1]) befreite Flüssigkeit wurde nun in gleicher Weise mit Chloroform ausgeschüttelt, welches beim Verdunsten das Rohmyoctonin in Form einer braunen, amorphen Masse hinterliess.

Nachdem die von der Alkoholextraction hinterbliebenen Pressrückstände der Lycoctonumwurzeln noch zweimal der Digestion mit Weingeist und nachheriger Behandlung mit Aether und Chloroform unterworfen wurden, gaben dieselben, mit säurehaltigem Wasser behandelt, auf Zusatz von Alkaloidgruppenreagentien keine, auf Pflanzenbasen hindeutende Fällung oder Trübung mehr.

Die Ausbeute an Rohmyoctonin betrug 0,795 %.

Behufs Reindarstellung des Myoctonins schlug ich einen von Dragendorff und Spohn abweichenden Weg ein, weil das Ueberführen ins Tartrat und nachheriges Freimachen der Base durch Alkalibicarbonat allein nicht genügt, den das Alkaloid braunfärbenden Verunreinigungsstoff, welcher durch ein relativ starkes Tinctionsvermögen ausgezeichnet ist und mit grosser Resistenz der Pflanzenbase anhaftet, ganz zu entfernen.

---

1) Ueber das Lycaconitin wird gleichfalls augenblicklich im hiesigen pharmaceutischen Institute gearbeitet und wird die Veröffentlichung dieser Abhandlung voraussichtlich in allernächster Zeit erfolgen.

Es wurden zu dem Zwecke je 30 Grm. des fein gepulverten Rohalkaloids so lange mit von Alkohol und Wasser befreitem Aether geschüttelt, als letzterer noch etwas aufnahm. Das hierdurch von noch anhaftendem Lycaconitin befreite Myoctonin wurde zur vollständigen Entfernung des Aethers über Schwefelsäure gestellt, dann in 2 % weinsäurehaltigem Wasser gelöst, von den ausgeschiedenen Verunreinigungsstoffen durch Filtriren befreit, hierauf mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und 4—5 mal mit Benzol ausgeschüttelt. Letzteres wurde nach dem Abheben und Filtriren zum grössten Theile abdestillirt und der erkaltete Destillationsrückstand succesiv mit frischrectificirtem Petroläther versetzt. Die ersten Fällungen waren in Folge adhärirender Verunreinigungen noch bräunlich gefärbt, während die späteren fast weisses amorphes Alkaloid als pulverförmiges Präparat lieferten. Das so gereinigte Myoctonin wurde auf ein Filter gebracht, mehrmals mit Petroläther nachgespült und dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das aus Benzol und Petroläther bestehende Filtrat wurde durch fractionirte Destillation in seine Componenten geschieden; — der zuerst übergehende Antheil für sich aufgefangen, wurde wiederum zur Fällung des Myoctonins aus Benzollösung verwandt, während der benzolhaltige Destillationsrückstand zum Ausschütteln neuer Mengen Alkaloid benutzt wurde.

Die Menge des auf diese Weise gereinigten Myoctonins betrug 38,48 % vom Gewichte des Rohalkaloides. (30 Grm. Rohalkaloid gaben 11,55 Grm. reines Myoctonin.)

Der grosse Verlust erklärt sich zum Theil daraus, dass mit dem Farbstoff ein Theil des Myoctonins aus-

geschieden wird, vorzugsweise aber aus der Gegenwart eines zweiten Alkaloides im Rohpräparate.

Auch aus den Rückständen, die bei der Reinigung des Lycaconitins (durch Schütteln desselben mit absolutem Aether) resultirten, konnte nach der von mir in Anwendung gebrachten Reinigungsmethode fast farbloses Myoctonin erhalten werden. 20 Grm. Substanz lieferten 6,5 Grmm. = 32,5% gereinigten Alkaloids.

Zusammensetzung und Eigenschaften des Myoctonins.

Die Elementaranalysen, die bei vorgelegtem Kupferoxyd und Silberspirale im Sauerstoffstrome ausgeführt wurden, ergaben für das längere Zeit über Schwefelsäure aufbewahrte Alkaloid, folgende Resultate:

I. 0,5200 Grm. Myoct. = 1,1915 Gr. CO^2 = 0,3249 Gr. C. = 62,48% C.
u. 0,3175 „ H^2O = 0,0352 „ H. = 6,77% H
II. 0,4210 „ „ = 0,9570 „ CO^2 = 0,2610 „ C. = 61,99% C.
u. 0,2635 „ H^2O = 0,0293 „ H. = 6,96% H.
III. 0,4240 „ „ = 0,9730 „ CO^2 = 0,2653 „ C. = 62,57% C.
u. 0,2625 „ H^2O = 0,0291 „ H. = 6,86% H.

Mittel = 62,35% C. u. 6,86% H.

Das bei 60° (Trockenverlust 3,36%) bis zum constanten Gewichte getrocknete Alkaloid ergab bei der Analyse:

I. 0,3130 Grm. Myoct. = 0,7245 Gr. CO^2 = 0,1976 Gr. C. = 63,13% C
u. 0,2010 „ H^2O = 0,0223 „ H. = 7,12% H.
II. 0,1435 „ „ = 0,3295 „ CO^2 = 0,0898 „ C. = 62,57% C.
u. 0,0925 „ H^2O = 0,0102 „ H. = 7,10% H.
III. 0,1940 „ „ = 0,4470 „ CO^2 = 0,1219 „ C. = 62,84% C.
u. 0,1330 „ H^2O = 0,0147 „ H. = 7,56% H.

Mittel = 62,85% C. u. 7,26% H.

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach dem Will-Varrentrapp'schen Principe mit Anbringung

der Arnold'schen[1]) Modification ausgeführt. Für das bei der Verbrennung entstandene Ammoniak diente als Absorbtionsflüssigkeit Normal-Schwefelsäure — zum Zurücktitriren, wobei Rosolsäure als Indicatur benutzt wurde, $^1/_5$ normal Natronlauge

I. 0,1895 Grm. der über Schwefelsäure aufbewahrten Substanz gaben: 0,005250 Grm. N = 2,77%.

II. 0,2015 Grm. = 0,006076 Grm. N = 3,01%.

Mittel = 2,89% N.

III. 0,2055 Grm. der bei 60° (Gewichtsverlust = 3,36%) getrockneten Substanz gaben: 0,007336 Grm. N = 3,57%.

IV. 0,2105 Grm. = 0,007868 Grm. N = 3,73%.

Mittel = 3,65% N.

Um über die Molekulargrösse des Myoctonins Aufschluss zu erhalten, wurde zunächst das Goldsalz dargestellt, indem das Alkaloid in verdünnter Salzsäure gelöst und die neutrale Lösung mit möglichst neutralem Goldchlorid im Ueberschuss versetzt wurde. Der entstandene gelbe amorphe Niederschlag, der auch bei längerem Stehen unter Wasser keine Tendenz zur Krystallbildung zeigte, wurde auf ein Saugfilter gebracht, mit wenig[2]) Wasser nachgewaschen und über Schwefelsäure gestellt. Nach ca. 8tägigem Stehen im Exsiccator wurde die Goldverbindung analysirt und resultirten bei der Einäscherung aus:

I. 0,2070 Grm. Substanz = 0,0410 Grm. Au. = 19,86%.

II. 0,2300 „ „ = 0,0450 „ Au. = 19,78%.

Mittel = 19,82%.

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. XVIII, 806; Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie. Bd. XXIV, 451.

2) In Folge der Leichtlöslichkeit des Au-salzes in Wasser.

Beim Trocknen des Goldchloriddoppelsalzes bei 90° bis zum constanten Gewichte, wobei sich das Salz nicht verfärbte, eine Zersetzung somit ausgeschlossen erschien, resultirte ein Gewichtsverlust von 3,34%.

Beim Verbrennen dieser Substanz hinterliessen:

I. 0,3160 Grm. = 0,0635 Grm. Au. = 20,09%.
II. 0,1965 „ = 0,0395 „ Au. = 20,00%.
Mittel = 20,04% Au.

Die Platinverbindung, die analog dem Goldsalze dargestellt wurde, ist gleichfalls in Wasser recht leichtlöslich und muss daher von einem längeren Aussüssen des gebildeten amorphen Niederschlages abgesehen werden.

Beim Erhitzen dieser Verbindung auf 90° bis zum constanten Gewichte verloren 0,3415 Grm. = 0,0105 Grm. = 3,07%.

Beim Einäschern dieser Trockensubstanz lieferten:

I. 0,3045 Grm. = 0,0345 Grm. Pt. = 11,33%.
II. 0,3160 „ = 0,0360 „ Pt. = 11,39%.
Mittel = 11,36% Pt.

Unter Zugrundelegung der durch die Analysen ermittelten Werthe und unter Berücksichtigung der Gold- und — Platinverbindung, lässt sich als einfachster Ausdruck für das ungetrocknete Alkaloid die Formel $C^{50}H^{66}N^2O^{17}$ (aeq. 966) und für das bei 60° (Trockenverlust = 3,36%) getrocknete, die Formel $C^{40}H^{56}N^2O^{12}$ (aeq. 756)[1]) berechnen.

---

1) Die grosse Differenz zwischen der Formel des ungetrockneten und getrokneten Myoctonins erklärt sich nur zum Theil daraus, dass ersteres selbst bei monatlangem Stehen über Schwefelsäure und Aetzkalk nicht vollständig vom anhaftenden Petroläther befreit werden kann.

Letztere verlangt:	C = 63,49% —	gefunden C = 62,85%
	H = 7,40%	H = 7,26%
	N = 3,70%	N = 3,65%
	O = 25,41%	O = 26,24%
	100,00%	100,00%

Das Goldsalz des Myoctonins von der Formel $C^{40}H^{56}N^2O^{12}HCl + AuCl^3$ verlangt 17,95 Au — gefunden wurden 20,04 Au.

Das Platinchloridchlorwasserstoff-Myoctonin von der Zusammensetzung $2\ (C^{40}H^{56}N^2O^{12}HCl) + PtCl^4$ verlangt 8,98 Pt — gefunden wurden 11,36 Pt.

Die relativ grossen Differenzen zwischen der theoretisch erforderlichen und analytisch gefundenen Au und — Ptmenge obiger Verbindungen, finden ihre Erklärung wahrscheinlich in dem Umstande, dass beide Salze sowol in Wasser als auch in Alkohol recht leichtlöslich sind und demzufolge ein erschöpfendes Auswaschen nicht ermöglichen.

Die Zulässigkeit der Formel $C^{40}H^{56}N^2O^{12}$ für das Myoctonin findet dagegen ihre Bestätigung in den Resultaten der Sättigungsversuche, die mit dem bei 60° (Trockenverlust 3,36%) getrockneten Alkaloide ausgeführt wurden. Die Versuche wurden in der Art vorgenommen, dass das abgewogene Quantum Alkaloid in einem Achatmörser mit etwas Wasser verrieben wurde und nun so lange tropfenweise $^1/_{10}$ norm. Säure hinzugefügt, bis bei neutraler Reaction völlige Lösung eintrat.

I. 0,8665 Grm. M. erforderten 11,7 cc. $^1/_{10}$ norm. $H^2SO^4 = 0{,}0561$ Grm.
II. 0,3420 „ „ „ 4,7 „ „ „ $= 0{,}0225$ „

Die Formel $2\ (C^{40}H^{56}N^2O^{12}) + H^2SO^4$ verlangt bei I. 0,0550 Grm. und bei II. 0,0217 Grm. H^2SO^4

I. 0,4585 Grm. M. erforderten 6,3 cc. $^1/_{10}$ norm. HCl. = 0,0229 Grm
II. 0,2670 „ „ „ 3,6 „ „ „ = 0,0131 „

Ein Salz von der Zusammensetzung: $C^{40}H^{56}N^2O^{12}$,HCl verlangt bei I. 0,0221 Grm. und bei II. 0,0115 Grm. HCl.

I. 0,6675 Grm. M. erforderten 9,1 cc. $^1/_{10}$ norm. HNO^3 = 0,0573 Grm.
II. 0,4760 „ „ 6,5 „ = 0,0409 „

Theoretisch verlangt die Formel $C^{40}H^{56}N^2O^{12} + HNO^3$ bei I. 0,0556 Grm. und bei II. 0,0396 Grm. HNO^3.

I. 0,4710 Grm. M. erforderten 6,5 cc. $^1/_{10}$ norm. $C^2H^2O^4$ = 0,0408 Grm.
II. 0,4525 „ „ 6,2 „ = 0,0389 „

Die Verbindung 2 ($C^{40}H^{56}N^2O^{12}$) + $C^2H^2O^4$ verlangt bei I. 0,0391 Grm. und bei II. 0,0376 Grm. $C^2H^2O^4$.

I. 0,4915 Grm. M. erforderten 12,6 cc. $^1/_{10}$ norm. H^3PO^4 = 0,0302 Grm.
II. 0,6515 „ „ 15,2 „ = 0,0364 „

Ein Salz von der Zusammensetzung 3 ($C^{40}H^{56}N^2O^{12}$) + H^3PO^4 verlangt aber bei I. 0,0156 Grm. und bei II. 0,0206 Grm. H^3PO^4.

Wie aus Vorstehendem ersichtlich, reicht bei den Sättigungsversuchen mit Ausnahme der Phosphorsäure die theoretisch berechnete Säuremenge vollkommen aus, um das Alkaloid bei neutraler Reaction in Lösung zu bringen. Dass das Myoctonin bei den Sättigungsversuchen mit Phosphorsäure fast das Doppelte des durch die Rechnung ermittelten Säurequantums bedarf, um in Lösung gebracht zu werden, ist wie noch weiter gezeigt werden soll, durch die Bildung eines sauren Phosphates bedingt.

Ausser den bereits erwähnten Sättigungsversuchen wurden noch solche mit Bromwasserstoffsäure, Weinsäure, Benzoë- und Salicylsäure vorgenommen. Auch Jodwasserstoffsäure wurde zu diesem Zwecke in den Kreis der Versuche gezogen, jedoch waren die hierbei erlangten Resultate so wenig befriedigend, dass von

weiteren Versuchen ganz abstrahirt wurde. Die der Theorie nach erforderte Säuremenge reichte hier zwar aus, um das Alkaloid bei neutraler Reaction zu lösen, doch schon nach $^1/_2$ bis 1stündigem Stehen über Schwefelsäure hatte sich die Hydrojodatlösung in Folge ausgeschiedenen Jods braun gefärbt und scheiterten auch die weiteren Darstellungsversuche an der Unbeständigkeit dieser Verbindung.

Da, wie die Erfahrung lehrt, unter den Salzen einzelner amorpher Aconitumbasen die Salicylate und Benzoate am meisten Neigung zur Krystallbildung zeigen, wurden auch Versuche mit dem Myoctonin angestellt, um es vielleicht in diesen Verbindungen krystallinisch zu erhalten. Die Darstellung des Myoctoninsalicylats und -benzoats wurde nach Analogie des Chlorhydrats vorgenommen, indem die abgewogene Alkaloidmenge in 90proc. Alkohol gelöst wurde und zu dieser Lösung $^1/_{10}$ norm. Benzoë- resp. Salicylsäure, (in alkoholischer Lösung) entsprechend der verbrauchten Säuremenge des Hydrochlorats, hinzugefügt wurde. Nach dem Verdunsten ihrer alkoholischen Lösungen restirten diese Salze gleich den übrigen amorph. Auch nachdem sie in Wasser gelöst und wiederum zum Verdunsten gestellt wurden, hinterblieben keine krystallinischen Rückstände.

Sämmtliche erwähnten Salze des Myoctonins sind farblos und zeichnen sich durch Amorphie aus — besitzen jedoch auch, wie z. B. Versuche mit dem Nitrate ergaben, Diffusionsvermögen. In Wasser, Alkohol und Chloroform sind sie leicht löslich, schwerer löslich in Benzol und fast unlöslich in Aether und Petroläther. Letzterer präcipitirt die Salze aus ihren alkoholischen Lösungen in Form farbloser, amorpher Flocken. Das

Chlorhydrat, welches auch durch Fällen einer concentrirten Alkohol- oder — Benzollösung des Myoctonins mit ätherischer Salzsäure und nachheriges Nachspülen des entstandenen Niederschlages mit Aether, erhalten werden kann, ist durch Hygroscopicität ausgezeichnet. Analog dem Chlorwasserstoffmyoctonin kann auch das Nitrat durch Sättigen der Base mit alkoholischer Salpetersäure und Fällen des Salzes mit Aether oder Petroläther, erhalten werden.

Zur Chlorbestimmung des Chlorwasserstoffmyoctonins wurden die diesbezüglichen Versuche mit dem bei 90° getrockneten Salze ausgeführt.

0,5145 Grm. der längere Zeit über Schwefelsäure gestandenen Substanz, ergaben beim Erhitzen auf 50° bis zum constanten Gewichte, einen Verlust von 0,0180 Grm. = 3,65 %. Beim weiteren Trocknen auf 90° verloren dieselben noch 0,0206 Grm. = 3,87 %. Die Verbindung enthält somit $3^1/_2$ Mol. H^2O.

I. 0,2180 Grm. (Trockenverlust 7,50 %) verbrauchten beim Titriren mit $^1/_{10}$ norm. Silberlösung, wobei Kaliumchromat als Indicator diente 3,1 cc. = 0,00527 Grm. $AgNO^3$ — entsprechend 0,011005 Grm. Cl. = 5,05 %.

Bei einem zweiten Versuche erforderten 0,1635 Grm. 2,3 cc. $^1/_{10}$ norm. Silberlösung = 0,00391 Grm. $AgNO^3$ — entsprechend 0,008165 Grm. Cl. = 4,99 %.

Eine Formel von der Zusammensetzung $C^{40}H^{56}N^2O^{12}$, HCl verlangt 4,48 % Cl.

Parallelversuche, die mit dem durch Fällen gewonnenen Myoctoninchlorhydrat ausgeführt wurden, ergaben:

a) beim Titriren mit Silbernitratlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator:

I. 0,1330 Grm. des längere Zeit über H^2SO^4 gestandenen Salzes verbrauchten 2,4 cc. $^1/_{10}$ norm. $AgNO^3$ = 0,004056 Grm. — aeq. 0,008520 Grm. Cl, = 6,4 %.

b) beim Titriren nach dem Vorgange Volhards[1]):

II. 0,1660 Grm. verbrauchten 2,8 cc. $^1/_{10}$ norm. $AgNO^3$ = 0,00476 Grm. — aeq. 0,00940 Grm. Cl. = 5,98%.

Der grössere Chlorgehalt des durch Fällen erhaltenen Salzes ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dass dasselbe nach dem Präcipitiren, durch Behandeln mit Aether, nicht vollständig von der überschüssigen Salzsäure befreit werden kann.

Das Myoctoninhydrobromat, welches gleichfalls auf seinen Bromgehalt geprüft wurde und dessen Ausführung sich direct an die der vorhergehenden anschliesst, enthält $2^1/_2$ Mol. H^2O. Das bei 90° (Gewichtsverlust 5,64 %) getrocknete Salz, gab folgende Resultate:

I. 0,3385 Grm. verbrauchten 4,4 cc. $^1/_{10}$ norm. Silberlösung = 0,00748 Grm. $AgNO^3$ — entsprechend 0,0352 Grm. Br. = 10,4 %.

II. 0,1734 Grm. erforderten 2,2 cc. $^1/_{10}$ norm. Silberlösung = 0,00374 Grm. $AgNO^3$ — entsprechend 0,0176 Grm. Br. = 10,1 %.

Die Verbindung von der Formel $C^{40}H^{56}N^2O^{12}$, HBr. muss 9,5 % Br. enthalten.

Wird zu einer wässrigen Auflösung eines Myoctoninsalzes eine kleine Menge einer concentrirten Natriumphosphatlösung (Na^2HPO^4 + 12 aq.) hinzugefügt, so entsteht augenblicklich eine starke weisse Trübung, welche erst auf Zusatz von etwa der zwölffachen Menge Wasser wiederum verschwindet. Der sich nach einiger

1) vid. Mohrs Titrirmethode 1886 pag. 405.

Zeit absetzende weisse Niederschlag von neutralem Phosphate, erweist sich unter dem Mikroskope als amorph.

Ganz analog dem Myoctoninphosphate verhält sich auch das Arseniat.

Die Phosphorsäuremenge des Myoctoninphosphats wurde gewichtsanalytisch bestimmt und ergaben:

0,1845 Grm. = 0,0225 Grm. $Mg^2P^2O^7$ = 0,01925 Grm. H^3PO^4 = 10,43 %.

Eine Formel 2 ($C^{40}H^{56}N^2O^{12}$) HPO^4 verlangt 6,09 % H^3PO^4 und eine Formel $C^{40}H^{56}N^2O^{12}, H^2PO^4$ verlangt 11,37 % H^3PO^4.

Bei der quantitativen Säurebestimmung des Myoctoninsulfats wurden nur wenig befriedigende Resultate erzielt, was wol darauf zurückzuführen ist, dass ich zu diesen Versuchen nur kleine Mengen opfern konnte, die wol nicht ohne störenden Einfluss auf die Genauigkeit der Analyse gewesen sein werden.

Gegen concentrirte Jodkaliumlösung sind Myoctoninsalze indifferent; — mit Natriumcarbonatlösung dagegen zusammengebracht, geben sie sofort ein weisses, amorphes Präcipitat, zu dessen Auflösung eine relativ grosse Wassermenge erforderlich ist.

Von Substitutionsprodukten des Myoctonins wurde dasjenige mit Brom in der Weise erhalten, dass das Chlorhydrat in Wasser gelöst und zu dieser Lösung Bromwasser im Ueberschuss hinzugefügt wurde. Der entstandene amorphe Niederschlag wurde auf einem Saugfilter gesammelt, mehrmals mit destillirtem Wasser nachgewaschen und über Schwefelsäure gestellt. Die so erhaltene Bromverbindung stellt ein amorphes gelbes Pulver dar, welches in kaltem Wasser sehr schwerlöslich ist, leichter in Alkohol und recht leicht löslich in Chloro-

form. Auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung entsteht ein Niederschlag, resp. in verdünnten Lösungen eine Trübung. Wird eine Chloroformlösung mit Aether versetzt, so scheidet sich die Bromverbindung gleichfalls in Form einer amorphen Masse aus.

Behufs Bestimmung des Bromgehaltes obiger Verbindung, wurden 0,2115 Grm. derselben mit der 40 fachen Menge eines aus Salpeter und trocknem Natriumcarbonat bestehenden Gemisches geschmolzen. Nach dem Verbrennen der organischen Substanz wurde die erkaltete Schmelze mit destillirtem Wasser ausgelaugt, mit Salpetersäure bis zur sauren Reaktion versetzt und hierauf nach Volhard [1]) titrirt.

Es verbrauchten 0,2115 Grm. = 4,4 cc $^1/_{10}$ norm. $AgNO^3$ — entsprechend 0,0350944 Grm. Br. = 16,59 %.

Bei einem folgenden Versuche erforderten 0,2070 Grm. = 4,3 cc $^1/_{10}$ norm. $AgNO^3$ — aeq. 0,0342968 Grm. Br. = 16,56 %.

Aus den erlangten Resultaten erweist sich obige Verbindung als ein Dibrommyoctonin von der Formel: $C^{40}H^{54}Br^2N^2O^{12}$, welche 17,50 % Br. verlangt.

Wie schon Eingangs erwähnt, ist es mir nicht gelungen das Myoctonin krystallinisch zu erhalten, da es sowol beim Verdunsten seiner Lösungen, als auch durch Fällen mit Aether oder Petroläther, nur amorph resultirt. Auch nachdem eine heissgesättigte Benzollösung im verschlossenen Gefässe zum Erkalten gestellt wurde, war das Endresultat ein negatives.

Zur weiteren Charakteristik des Myoctonins mögen hier die Angaben seiner Löslichkeitsverhältnisse folgen.

1) Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 190. pag. 37.

Die Bestimmungen derselben wurden im Laborationsraume, der eine Temperatur von 21° zeigte, ausgeführt und war das Alkaloid zu diesen Versuchen in einer solchen Menge gewählt, dass es stets im Ueberschusse im Lösungsmittel vorhanden war. Nach 96stündigem Stehen unter häufigem Umschütteln wurde die Lösung vom Alkaloide abfiltrirt und der nach Verdunsten des Lösungsmittels restirende Rückstand erst bis zum constanten Gewichte bei 60° getrocknet, bevor er zur Wägung kam.

1. Wasser.

I. 7,4060 Grm. gesätt. Lösung hinterliessen 0,1770 Grm. M. = 41,62 : 1.
II. 4,1580 „ „ „ „ 0,0990 „ „ = 42,00 : 1.

Löslichkeitsverhältniss in Wasser 1 : 41,81.

2. Aether absol. (pond. sp. bei 15° = 0,720.)

I. 3,6445 Grm. gesätt. Lösung hinterliessen 0,0480 Grm. M. = 75,90 : 1.
II. 5,4960 „ „ „ „ 0,0660 „ „ = 83,27 : 1.

Löslichkeitsverhältniss in Aether 1 : 79,58.

3. Petroläther (pond. sp. bei 15° = 0,670.)

I. 3,6880 Grm. gesätt. Lösung hinterlies. 0,0025 Grm. M. = 1475,2 : 1.
II. 4,3290 „ „ „ „ 0,0030 „ „ = 1443,0 : 1.

Löslichkeitsverhältniss in Petroläther 1 : 1459,1.

In Amylalcohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, absol. Alcohol, Benzol, Methylalkohol und Essigäther ist das Myoctonin in fast jedem Verhältnisse löslich.

Der Geschmack des Myoctonins ist rein bitter, weder scharf noch kratzend.

Das specifische Rationsvermögen des Myoctonins in 10% absol. alkoholischer Lösung wurde im Wild'schen Polaristrobometer untersucht und nach der Biot'schen Formel:

$$[a]\ D = \frac{V.\ a}{L.\ P}$$ berechnet,

in welcher [a] D. den Drehungswinkel für Natronlicht, a. die beobachtete Ablenkung, L. die Länge des Rohres in Decimetern und P. die Gewichtsmenge Alkaloid bedeutet.

Gefunden wurde für [a] $D = \frac{12,5 \,.\, 2,9525}{1 \,.\, 1,25} = + 29,52^0$.

Für das Myoctoninnitrat wurde in 10% wässriger Lösung beobachtet für [a] $D = \frac{6,25 \,.\, 0,9762}{0,5 \,.\, 0,625} = + 20,77^0$

d. h. für das darin enthaltene Alkaloid $= + 21,19^0$.

Jede Bestimmung des Drehungsvermögens wurde bei Natronlicht ausgeführt und ist das Mittel aus 4 Ablesungen in jedem Quadranten.

Der Schmelzpunkt des Myoctonins, welcher nach der von Dragendorff[1]) empfohlenen Methode und mit Anbringung der Thorpe'schen[2]) Correcturformel:

$T = t + 0,000143\ n\ (t - t')$[3]) bestimmt wurde, liegt bei 143,6° (Mittel dreier Bestimmungen)

$T = 142 + 0,000143 \times 107\ (142 - 37) = 143,6^0$.

Mit den gebräuchlichen Alkaloidgruppenreagentien geben sowol das Myoctonin als auch seine Salze, je nach der Concentration der Lösungen, Niederschläge oder Trübungen. Am empfindlichsten erwiesen sich

1) Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen. Göttingen. 1882. pag. 13.

2) vid. Journal of. chem. Soc. 37; 160. 1880; oder Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein. 1883. Tat. 66.

3) T = corrigirte Temperatur.
t = beobachteter Thermometerstand.
0,000143 = empirischer Coëfficient des Quecksilbers im Glase.
t' = mittlere Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens.
n = Länge des herausragenden Quecksilberfadens in Graden des Thermometers.

hierbei Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium und Kaliumquecksilberjodid, welche noch in Lösungen von 1 : 5000 Trübungen hervorriefen. Weniger empfindlich verhielten sich Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Bromwasser, Goldchlorid, Kaliumkadmiumjodid und Brombromkalium, die in Verdünnungen von 1 : 1500 Trübungen resp. Niederschläge wahrnehmen liessen. Picrinsäure, Tannin- und Platinchlorid geben nur in concentrirten Lösungen Niederschläge.

Zur Bestimmung des Wirkungswerthes des Myoctonins gegen Kaliumquecksilberjodid, wurde das Alkaloid in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$ Mayerscher Lösung (1,3546 Grm. $HgCl^2$ und 4,98 Grm. KJ auf 1 Liter H^2O.) titrirt.

Es verbrauchten:

I. 0,1105 Gr. = 31,3 cc. d. h. 1 cc. Mayersche Lösung fällt 0,0353 Gr. M.
II. 0,0465 „ = 13,2 cc. „ „ „ 0,0352 „

Mittel = 1 cc. = 0,03525 Grm. Myoctonin.

Nach dem von mir berechneten Aequivalentgewichte hätte ich 0,0378 Grm. erwarten müssen.

Bei dem Versuche Farbenreactionen zu erhalten, gab das Myoctonin gleich den übrigen Aconitumalkaloiden keine befriedigenden Resultate. Es ist mir trotz der verschiedensten diesbezüglich angestellten Versuche nicht gelungen, ein typisches Reagens für dasselbe zu finden. Das einzige, welches allenfalls erwähnenswerth wäre, besteht in dem Verhalten des Myoctonins gegen rauchende Salpetersäure und alkoholische Kalilauge. Wird eine kleine Menge Myoctonin mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure übergossen und zur Trockne verdampft, so tritt auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge eine rothbraune Färbung ein. Diese Reaction

verliert jedoch in sofern an Wichtigkeit zur Charakterisirung des Myoctonins, als dieselbe auch noch von mehreren anderen Alkaloiden getheilt wird. Die geringen Färbungen, die auf Zusatz von Fröhdes Reagens, conc. Phosphorsäure oder conc. Phosphorsäure + conc. Schwefelsäure hervorgerufen werden, sind zu wenig charakteristisch, um Anspruch auf practische Verwendung zu erheben.

Zersetzungsproducte des Myoctonins.

A. Verhalten desselben gegen Natronlauge.

5,8995 Grm. gereinigten Myoctonins wurden mit etwa der 20fachen Menge 4% Natronlauge auf dem Dampfbade in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, $^1/_2$ Stunde lang erwärmt. Im Laufe dieser Zeit war alles amorphe Alkaloid verschwunden. Es war in eine nadelförmige krystallinische Substanz, die als solche schon mit blossem Auge erkennbar war, übergegangen. Nach dem Erkalten der Natronmischung wurde das krystallinische Zersetzungsproduct auf ein Filter gebracht und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr gefärbt abfloss. Hierauf wurden die noch gelblich gefärbten Krystalle in absolutem Alkohol gelöst, mit frischausgeglühter gereinigter Thierkohle längere Zeit digerirt, dann filtrirt, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und nun zum Verdunsten gestellt. Die Ausbeute der so gereinigten, völlig farblosen Krystalle, betrug 1,4185 Grm. = 24,04%.

Filtrat und Waschwasser von obiger Behandlung des Myoctonins mit NaOH, die bräunlich gefärbt waren

und einen eigenthümlich brenzlichen Geruch wahrnehmen liessen, wurden mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt und 4—5 mal mit Aether ausgeschüttelt. Die beiden ersten Ausschüttelungen waren weingelb gefärbt und fluorescirten gleich den übrigen, schön in Blau. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein bräunlicher, eigenartig riechender Rückstand, welcher deutlich ausgebildete Krystalldrusen, die in einer amorphen Grundmasse eingebettet waren, erkennen liess. Die Menge des gesammten Rückstandes betrug 1,7965 Grm. = 30,45 %.

Beim Verdunsten der in gleicher Weise vorgenommenen Chloroformausschüttelung restirten 0,8790 Grm. = 14,90 %.

Nachdem die Ausschüttelungsflüssigkeit mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht worden war, nahm Aether noch 0,6990 Grm. = 11,84 % und Chloroform 0,5250 Grm. = 8,89 % auf.

Sämmtliche Rückstände, mit Ausnahme des der sauren Aetherausschüttelung, waren amorph und gelblichbraun gefärbt.

Zusammensetzung und Eigenschaften des bei Einwirkung von Natronlauge auf Myoctonin erhaltenen krystallinischen Spaltungsproductes.

Die mit dem über Schwefelsäure gestandenen Alkaloide ausgeführten Elementaranalysen, ergaben:

I. 0,1515 Gr. Substanz = 0,3495 Gr. CO^2 = 0,0953 Gr. C = 62,86 % C.
und 0,1225 „ H^2O = 0,0136 „ H = 8,97 % H.
II. 0,3430 „ „ = 0,7935 „ CO^2 = 0,2164 „ C = 63,10 % C.
und 0,2730 „ H^2O = 0,0304 „ H = 8,86 % H.
Mittel = 62,98 % C. und 8,91 % H.

Die bei 80° (Trockenverlust 3,10 %) getrocknete Substanz gab beim Verbrennen:

I. 0,1645 Grm. = 0,3985 Grm. CO^2 = 0,1086 Grm. C = 66,01 % C.
u. 0,1275 „ H^2O = 0,0141 „ H = 8,57 % H.
II. 0,1470 „ = 0,3540 „ CO^2 = 0,0965 „ C = 65,65 % C.
u. 0,1155 „ H^2O = 0,0128 „ H = 8,70 % H.
Mittel = 65,83 % C. und 8,63 % H.

Bei den Stickstoffbestimmungen des ungetrockneten Alkaloides resultirten aus:

I. 0,1660 Grm. = 0,005333 Grm. N = 3,21 %.
II. 0,1170 „ = 0,003552 „ N = 3,03 %.
Mittel = 3,12 % N.

Für das bei 80° (Gewichtsverlust 3,10 %) getrocknete Alkaloid ergab die Analyse aus:

I. 0,2350 Grm. = 0,007545 Grm. N = 3,21 %.
II. 0,1175 „ = 0,003939 „ N = 3,35 %.
Mittel = 3,28 % N.

Aus den Werthen obiger Analysen berechnet sich die Formel für die ungetrocknete Substanz: $C^{24}H^{38}NO^6 + H^2O$ (aeq. 454) u. für d. bei 80° getrocknete: $C^{24}H^{38}NO^6$ (aeq. 436)

Letztere verlangt:	gefunden:
C = 66,05 %	C = 65,83 %.
H = 8,72 %	H = 8,63 %.
N = 3,21 %	N = 3,28 %.
O = 22,02 %	O = 22,26 %.
100,00 %	100,00 %.

Die analog dem Goldsalze des Myoctonins dargestellte Au-verbindung, ist in absolutem Alkohol leichtlöslich und wird auf Zusatz von Petroläther wieder ausgeschieden. Auch auf Zusatz von Wasser zu einer alkoholischen Lösung entsteht Trübung resp. Fällung.

0,9550 Grm. dieser Verbindung gaben beim Erhitzen auf 80° einen Gewichtsverlust von 0,0295 Grm. = 3,09%.

Beim Einäschern dieser Trockensubstanz hinterliessen:

I. 0,3355 Grm. = 0,0875 Grm. Au = 26,08%.
II. 0,3075 „ = 0,0805 „ „ = 26,21%.
Mittel = 26,14% Au.

Die Goldverbindung von der Formel: $C^{24}H^{38}NO^6HCl + AuCl^3$ verlangt 25,35 Au — gefunden wurden 26,41%.

Bei den mit dem alkaloidischen Spaltungsproducte ausgeführten Sättigungsversuchen verbrauchten:

I. 0,1810 Grm. = 3,7 cc. $^1/_{10}$ norm. H^2SO^4 = 0,01813 Grm.
II. 0,1400 „ = 2,9 „ „ „ = 0,01392 „

Die Formel 2 ($C^{24}H^{38}NO^6$) + H^2SO^4 verlangt bei Versuch I. = 0,01828 und bei II. 0,01414 Grm. H^2SO^4.

I. 0,1235 Grm. = 2,4 cc. $^1/_{10}$ norm. $C^2H^2O^4$ = 0,01080 Grm.
II. 0,2005 „ = 4,0 „ „ „ „ = 0,01800 „

Ein Salz von der Zusammensetzung: 2 ($C^{24}H^{38}NO^6$) + $C^2H^2O^4$ verlangt bei I. 0,01155 und bei II. 0,01875 Grm. $C^2H^2O^4$.

I. 0,1485 Grm. = 2,8 cc. $^1/_{10}$ norm. HNO^3 = 0,01764 Grm.
II. 0,1200 „ = 2,4 „ „ „ = 0,01512 „

Die Verbindung $C^{24}H^{38}NO^6 + HNO^3$ erfordert bei I. 0,01875 und bei II. 0,01515 Grm. HNO^3.

I. 0,1910 Grm. = 3,8 cc. $^1/_{10}$ norm. HCl = 0,01387 Grm.
II. 0,1310 „ = 2,8 „ „ „ = 0,01022 „

Die Formel $C^{24}H^{38}NO^6$ + HCl erfordert bei I. 0,01475 und bei II. 0,01012 Grm. HCl.

Beim Trocknen des Hydrochlorats auf 80° bis zum constanten Gewichte, verloren 0,1685 Grm. = 0,0085 Grm. = 5,04%. Das Salz enthält somit $1^1/_2$ Mol. H^2O.

Mit $^1/_{10}$ norm. Silberlösung titrirt, verbrauchten 0,1600 Grm. der Trockensubstanz 3,2 cc. = 0,00544 Grm. $AgNO^3$ — aeq. 0,01136 Grm. Cl. = 7,1%. Die Verbindung $C^{24}H^{38}NO^6$ + HCl muss 7,5% Cl. enthalten.

Sämmtliche Salze lieferten beim Verdunsten ihrer Lösungen meist amorphe Rückstände; — nur beim Nitrate konnten geringe Andeutungen von Krystallbildungen wahrgenommen werden. Sie zeichnen sich ferner durch Leichtlöslichkeit in Wasser und Hygroscopicität aus. Auch in Chloroform und absolutem Alkohol sind sie recht leichtlöslich — unlöslich oder schwerlöslich dagegen in Benzol und Petroläther.

Der Schmelzpunkt dieses krystallinischen Zerset-

zungsproduktes wurde bei 94,2° (corr.) gefunden. (Mittel zweier Bestimmungen).

$T = 94 + 0{,}000143 \times 23\ (94 - 32) = 94{,}2°$.

In 10% absolut. alkoholischer Lösung dreht es den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Gefunden wurde für [a] D = + 38,91

a = 3,891 (Mittel aus 4 Ablesungen in jed. Quadranten.)

V = 12,5.

P = 1,25.

L = 1 dcm.

Die Löslichkeitsverhältnisse obigen Alkaloides, dessen Bestimmungen im Arbeitsraume, der eine Temperatur von 21° hatte, vorgenommen wurden, sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Im Laufe 96stündigen Stehens des im Ueberschusse vorhandenen Alkaloides mit den betreffenden Lösungsmitteln, hinterblieben beim Verdunsten der Lösungen aus:

I. Wasser: 1. 7,7810 Gr. ges. Lös. = 0,0310 Gr. Alkal. = 251 : 1
2. 4,6725 „ „ „ = 0,0175 „ „ = 267 : 1
Löslichkeitsverhältniss = 1 : 259.

II. Aether: 1. 4,5935 Gr. ges. Lös. = 0,0870 Gr. Alkal. = 52,8 : 1
2. 2,1315 „ „ „ = 0,0365 „ „ = 58,4 : 1
Löslichkeitsverhältniss = 1 : 55,6.

III. Absol. Alkoh.: 1. 0,7410 Gr. ges. Lös. = 0,1885 Gr. Alkal. = 3,93 : 1
2. 1,1365 „ „ „ = 0,2835 „ „ = 4,01 : 1
Löslichkeitsverhältniss = 1 : 3,97.

IV. Chloroform: 1. 1,4015 Gr. ges. Lös. = 0,4380 Gr. Alkal. = 3,2 : 1
2. 3,6920 „ „ „ = 1,0255 „ „ = 3,6 : 1
Löslichkeitsverhältniss = 1 : 3,4.

V. Benzol: 1. 2,0285 Gr. ges. Lös. = 0,0355 Gr. Alkal. = 57,15 : 1
2. 7,0590 „ „ „ = 0,1025 „ „ = 68,87 : 1
Löslichkeitsverhältniss = 1 : 63,01.

In seinen Lösungen zeigt dieses alkaloidische Spaltungsprodukt deutlich alkalische Reaction und giebt auf Zusatz von Alkaloidgruppenreagentien Niederschläge resp. Trübungen. In Solutionen von 1 : 2500 rufen Jodjodkalium und Kaliumquecksilberjodid krystallinische und Phosphorwolframsäure, Kaliumwismuthjodid und Phosphormolybdänsäure amorphe Fällungen hervor. Picrinsäure, Tannin, Brombromkalium, Goldchlorid und Platinchlorid geben in diesen Verdünnungen weder Niederschläge noch Trübungen.

Von sonstigen Reactionen wäre noch das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure zu erwähnen, welche letztere mit dem Alkaloide zusammengebracht, sich hellgelb färbt und, vorsichtig erwärmt, eine schöne Orangefärbung erkennen lässt.

Zur weiteren Charakteristik des in Rede stehenden Alkaloides möge noch der Umstand dienen, dass dasselbe geschmolzen amorph wird und bei Einwirkung von Wasserdämpfen wieder Krystallform annimmt.

Vergleicht man die von Hübschmann über das Lycoctonin gemachten Angaben mit dem von mir gefundenen chemischen Verhalten obigen krystallinischen Spaltungsproduktes des Myoctonins, so wird es nicht schwer fallen, die Identität beider zuzugeben. Schon bei der Betrachtung der Hübschmann'schen Darstellungsweise des Lycoctonins, gewinnt man die Einsicht, dass das in den Lycoctonumwurzeln präformirte Myoctonin durch Einwirkung von Natriumcarbonat eine Zersetzung erleiden könnte. Diesbezüglich angestellte Versuche bestätigten denn auch, dass sowol beim Behandeln des Myoctonins mit Natronlauge, als auch mit Natriumcarbonat, Lycoctonin entstehe — nur war bei

letzterem Verfahren die Ausbeute eine geringere. Es ist daher völlig berechtigt, wenn ich diesem Zersetzungsprodukte des Myoctonins, den Namen „Lycoctonin" beilege.

Untersuchungen der durch die saure Aetherausschüttelung gewonnenen Substanz.

Wie bereits erwähnt, ist der nach Verdunsten der sauren Aetherausschüttelung erhaltene Rückstand braun gefärbt und zum Theil krystallinisch. Von Wasser wird er nur theilweise gelöst, vollständig dagegen von Alkohol und Aether. Die Lösungen zeigen stark saure Reaction, fluoresciren schön in Blau und geben, falls sie nicht zu verdünnt sind, mit den bekannten Alkaloidgruppenreagentien Niederschläge resp. Trübungen. Auch auf Zusatz von Bromwasser, Natriumphosphat, Quecksilberoxydulnitrat und Bleiacetat zu wässrigen Solutionen entstehen Trübungen.

Um über die Natur dieser Substanz näheren Aufschluss zu erhalten, wurde letztere mit etwa der 40 fachen Menge destillirten Wassers übergossen und das Ganze zum Kochen erhitzt. Es schied sich hierbei ein braungefärbter, amorpher Körper aus, der durch Filtriren von der gelb gefärbten Lösung befreit und besonders aufgehoben wurde. Obige Solution wurde nun mit dem gleichen Volumen 90 proc. Alkohols gemischt, mit frisch ausgeglühter Thierkohle bis zur Entfärbung digerirt, hierauf filtrit und schliesslich erst auf dem Dampfbade und dann über Schwefelsäure zum Verdunsten gestellt. Der Rückstand wurde in Aether gelöst

und nach dem Filtriren abermals über Schwefelsäure und Aetzkalk zum Verdunsten gestellt, wobei kleine gelblich gefärbte Krystallblättchen resultirten. Dieselben waren in kaltem Wasser schwerlöslich und in heissem Wasser, Alkohol und Aether leichtlöslich. Auf Zusatz von Wasser zu einer concentrirten alkoholischen Lösung entstand eine Trübung, die erst auf weiteren Alkoholzusatz verschwand. Sämmtliche Lösungen reagirten stark sauer und verhielten sich gegen die bekannten Alkaloidgruppenreagentien ganz indifferent. Auf ca. 140° erhitzt, fing diese Säure an zu sublimiren und lieferte dabei schön ausgebildete seideglänzende Nadeln.

Bei dem aus Vorstehendem ersichtlichen Verhalten dieser Substanz, lag nun die Vermuthung nahe, dass dieselbe mit der Benzoësäure identisch sei und scheint sich diese Annahme thatsächlich auch zu bestätigen. Wenn ich nun auch nicht — in Folge der sehr geringen Ausbeute — durch ausgeführte Elementaranalysen hierfür einen handgreiflichen Beweis bringen kann, so glaube ich doch aus folgendem Verhalten die Identität der in Rede stehenden Substanz mit der Benzoësäure constatiren zu können.

1. Löst sie sich in conc. Schwefelsäure farblos auf und wird auf Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden.

2. Ist sie in kaltem Wasser schwerlöslich — leichtlöslich dagegen in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

3. Erfährt eine conc. alkoholische Solution auf Wasserzusatz eine Trübung.

4. Wurde der Schmelzpunkt bei 123° gefunden und lieferte die Substanz weiter erhitzt, ein Sublimat in Form farbloser seideglänzender Nadeln.

5. Löst sie sich, namentlich beim schwachen

Erwärmen auch in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigäther und Chloroform.

6. Entsteht auf Zusatz von neutralem Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung eine gelbrothe Fällung. —

Der bei Behandlung der Orginalsubstanz mit heissem Wasser abgeschiedene harzartige Körper, löst sich in Benzol, Alkohol und Aether und zeigt in diesen Lösungen schöne Fluorescenz in Blau. In Wasser ist er so gut wie unlöslich — säurehaltiges Wasser nimmt nur geringe Mengen auf, die jedoch genügen, in der Solution Fluoresciren hervorzurufen. Mit den Alkaloidgruppenreagentien geben die Lösungen dieses fluorescirenden Körpers amorphe Niederschläge, die auch beim längeren Stehen unter Wasser nicht krystallinisch werden. Beim Erhitzen auf ca. 140° liefert dieser Körper als Sublimationsproduct auch Benzoësäure, jedoch nur in äusserst geringen Mengen und scheint er bei dieser Temperatur nur wenig von seinen fluorescirenden Eigenschaften einzubüssen. Leider konnten, in Folge der sehr geringen Menge dieses Körpers, welche mir zur Disposition stand, weitere Versuche mit demselben nicht angestellt werden.

Das auf Alkaloide hinweisende Verhalten der Orginalsubstanz, glaube ich auf kleine Beimengungen unzersetzten Myoctonins oder Lycoctonins zurückführen zu müssen; — wenigstens sprechen ausgeführte Versuche dafür, dass sowol Myoctonin als auch Lycoctonin in kleinen Mengen auch aus saurer Lösung in Aether übergehen.

B. Verhalten des Myoctonins gegen Wasser beim Erwärmen.

8,0375 Grm. Myoctonin wurden mit ca der 20fachen Gewichtsmenge Wasser übergossen und in zugeschmolzenen Glasröhren 72 Stunden lang bei 100° erhitzt. Hierauf wurde die gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche deutlich saure Reaction zeigte, von dem braunen harzartigen Körper, der sich an den Wandungen der Glasröhren abgesetzt hatte, abgegossen, mit etwas Salzsäure versetzt und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben hinterblieb ein braungefärbter Rückstand, welcher neben einer amorphen Masse, deutlich ausgebildete Krystalldrusen erkennen liess. Die Gesammtmenge des Rückstandes betrug 1,9495 Grm. = 24,25%. Die in gleicher Weise vorgenommene Chloroformausschüttelung hinterliess beim Verdunsten 0,7065 Grm. = 8,78%.

Nachdem mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht worden war, nahm Aether noch 1,6125 Grm. = 20,06% und Chloroform 0,8355 Grm. = 10,30% auf.

Die Menge des bei der Zersetzung abgeschiedenen rothbraunen Harzes betrug 2,0345 Grm. = 25,31%.

Der durch die saure Aetherausschüttelung isolirte Körper, welcher in analoger Weise wie der bei der sauren Aetherausschüttelung nach dem Zersetzen des Myoctonins mit Natronlauge erhaltene, untersucht wurde, liess gleichfalls neben einem harzartigen fluorescirenden Körper, Benzoësäure nachweisen. Letztere trat hier jedoch in etwas grösserer Menge auf und konnte durch Sublimation in schönen seideglänzenden Nadeln erhalten werden. Von quantitativen Bestimmungen der Benzoësäure

musste hier freilich abstrahirt werden, weil die zu diesen Versuchen erforderliche Menge nicht genügend gross war und die nicht zu umgehenden Verluste, welche beim Operiren mit so kleinen Mengen unvermeidlich sind, die Genauigkeit der Analysen wesentlich beeinträchtigt hätten.

Das durch Aether aus der alkalischen Ausschüttelung isolirte Alkaloid, scheint, so weit ich es untersucht habe, in den wesentlichen Eigenschaften mit dem von Dragendorff und Spohn bei der Zersetzung des Lycaconitins erhaltene „Lycaconin", übereinzustimmen. Es löst sich in Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform und ertheilt den Lösungen schöne Fluorescenz in Blau. Beim Verdunsten der alkoholischen und ätherischen Solutionen hinterbleibt es zum Theil krystallinisch — die übrigen Lösungen hinterliessen es amorph. Aus salzsaurer Lösung scheiden es kaustische Alkalien amorph aus — auf Zusatz von viel Wasser löst sich der Niederschlag nur theilweise auf. Die wässrige Lösung zeigt alkalische Reaction und giebt auf Zusatz von Alkaloidgruppenreagentien amorphe Niederschläge resp. Trübungen. Wird das Alkaloid mit rauchender Salpetersäure zur Trockne verdampft und dann mit alkoholischer Natronlauge versetzt, so tritt eine schöne kirschrothe Färbung ein. Mit überschüssigem Chlorwasser versetzt, tritt nach einiger Zeit eine hellrothe Färbung ein, die im Laufe von 12 Stunden wieder vollständig verschwindet. Der Schmelzpunkt wurde bei 96° (corr.) gefunden. Kommt das geschmolzene Alkaloid mit Wasserdämpfen zusammen, so wird es wieder krystallinisch.

In Bezug auf das durch Chloroform ausgeschüttelte Alkaloid kann ich constatiren, dass es allen von Hübschmann über das Acolyctin gemachten Angaben entspricht und daher wol mit demselben zu identificiren ist. Leider musste auch hier von weiteren Untersuchungen abgesehen werden, da die Ausbeute dieses Alkaloides, von Hause aus nicht gross war und der Vorrath durch die Reinigung auf ein Minimum reducirt wurde.

Ueber den Process der Zersetzung des Myoctonins, bei Einwirkung von Natronlauge und Wasser eine Gleichung aufzustellen, wäre augenblicklich unmöglich. Erst wenn es in Zukunft gelungen sein wird, Einblicke in die Zusammensetzung aller Zersetzungsproducte zu erhalten, dürfte diese schwebende Frage ihre Erledigung finden.

Nachtrag.

Wie ich bereits bei der Darstellung des Myoctonins angab, machte ich die interessante Entdeckung, dass in dem Rohproducte ausser dem Myoctonin noch eine Pflanzenbase vorhanden war, die in ihrem chemischen Verhalten sowol vom Myoctonin als auch vom Lycaconitin wesentlich abwich.

Zur Trennung vom Myoctonin behandelte ich so lange mit Benzol, als letzterer noch Myoctonin aufnahm. Hierauf wurde filtrirt, der Filterrückstand bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, dann in Wasser gelöst, mit Thierkohle digerirt und schliesslich mit Chloroform

ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein amorpher, gelblicher Rückstand.

Die auf diese Weise isolirte und gereinigte Pflanzenbase war leichtlöslich in Wasser, Alkohol und Chloroform — fast unlöslich dagegen in Benzol und Aether. Die Lösungen zeigten keine Fluorescenz, reagirten neutral und gaben mit den bekannten Alkaloidgruppenreagentien amorphe Niederschläge. Auch Quecksilberchlorid und Bromwasser erzeugten weisse Fällungen, von denen der durch Bromwasser hervorgerufene, im Gegensatze zum Myoctonin, in Natronlauge leichtlöslich war. Natriumphosphat gab selbst in concentrirten Lösungen weder Fällung noch Trübung. Mit rauchender Salpetersäure eingedampft und mit alkoholischer Kalilauge versetzt, trat auch hier, wie beim Myoctonin und Acolyctin, die rothbraune Färbung ein.

Auf 80° bis zum constanten Gewichte erhitzt, verloren 0,3045 Grm. Substanz = 0,0140 Grm. = 4,59%.

Bei den, mit der Trockensubstanz ausgeführten Elementaranalysen, resultirten aus:

I. 0,2170 Grm. = 0,4805 Grm. CO^2 = 0,1310 Grm. C = 60,36% C.
u. 0,1295 „ H^2O = 0,0144 „ H = 6,63% H.
II. 0,1465 „ = 0,3255 „ CO^2 = 0,0887 „ C = 60,54% C.
= 0,0885 „ H^2O = 0,0098 „ H = 6,68% H.

Mittel = 60,45% C. und 6,64% H.

Eine ausgeführte Stickstoffanalyse ergab:

0,1795 Grm. Substanz = 0,009212 Grm. N = 5,13%.

Die procentische Zusammensetzung dieses Alkaloides wäre somit: 60,45% C; 6,64% H; 5,13% N und 27,78% O. woraus sich die Formel: $C^{13}H^{18}NO^3$, für deren Richtigkeit ich fürs Erste jedoch noch nicht einstehen kann, berechnen liesse.

Der Schmelzpunkt wurde bei 138° (corr.) gefunden.

Mit $^1/_{10}$ Mayerscher Lösung titrirt verbrauchten 0,0930 Grm. = 23 cc. d. h. 1 cc. dieser Lösung fällt 0,04043 Grm. Alkaloid.

Gegen Natronlauge und Alkalicarbonat verhält sich dieses Alkaloid in der Kälte indifferent — giebt dagegen mit 5% Natronlauge, 3—4 Stunden lang auf 100° erhitzt, gleich dem Myoctonin ein krystallinisches Spaltungsproduct. Wird nach dem Abfiltriren des letzteren, das Filtrat mit HCl bis zur deutlich sauren Reaction versetzt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, so zeigt derselbe schwache Fluorescenz in Blau und giebt beim Verdunsten einen röthlichbraunen, zum Theil krystallinischen Rückstand, welcher beim Erhitzen auf ca. 140° ein Sublimat in Form farbloser Nadeln liefert. Die Menge dieser letzbezeichneten Zersetzungsprodukte ist aber so klein, dass sie sich möglicherweise durch eine Beimengung von Myoctonin erklären.

Die Frage, ob das hier in Rede stehende Alkaloid, eine bisher noch nicht beobachtete Pflanzenbase darstellt oder nicht, lasse ich fürs Erste unbeantwortet. Fände diese Frage ihre Erledigung, so bliebe immerhin noch zu entscheiden, ob dieses Alkaloid in den Lycoctonumwurzeln präformirt vorhanden ist, oder ob es — was bei der leichten Zersetzbarkeit des Myoctonins wahrscheinlicher erscheint — bereits ein Zersetzungsprodukt desselben darstellt.

Ich bin gegenwärtig mit dem weiteren Studium dieser neu isolirten Pflanzenbase beschäftigt und behalte mir vor, hierüber s. Z. weitere Mittheilungen zu machen.

Thesen.

1. Bis jetzt giebt es keinen sicheren Nachweis für das Myoctonin in forensisch-chemischen Fällen.
2. Bei der Zersetzung des Myoctonins tritt neben anderen Produkten, Benzoësäure auf.
3. Alle bisherigen Methoden der Schmelzpunktbestimmungen entbehren der gewünschten Genauigkeit.
4. Das beste Desodorans für Jodoform ist Terpentinöl.
5. Die Brauchbarkeit des Benzidinazofarbstoffes (Congoroths) als Indicator ist überschätzt worden.
6. Bei zunehmender Bevölkerung der Städte muss sich die Güte der städtischen Brunnen veringern.